

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-351140

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 15/20

(21)Application number : 2001-160512

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 29.05.2001

(72)Inventor : TAKAYANAGI HITOSHI
AMETANI SHINJI**(54) METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING
TONER AND METHOD FOR FORMING IMAGE BY USING THE TONER**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new method for manufacturing a chemical toner having no emulsification loss, high yield and sharp distribution of the grain size and using a polyester resin as a binder resin and to provide a new method for manufacturing without using an organic solvent so as to eliminate the residual volatile content in the toner.

SOLUTION: In the method for manufacturing an electrostatic charge image developing toner, the toner source material containing at least a polyester resin is fused by heating to produce a fused material of the toner source material, then the fused material is emulsified in a water-based medium to form resin fine particles, then the resin fine particles are aggregated and bonded by fusing to produce an associated material of the resin fine particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(2)

2

る溶融体であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項10】 該トナー用原料が更に離型剤を含有することを特徴とする請求項9記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項11】 該離型剤が合成エステルワックス、および／または天然エステル系ワックスを含有することを特徴とする請求項10記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

10 【請求項12】 静電荷像保持体上に静電荷像を形成させ、該静電荷像を現像剤保持体上に相持された静電荷像現像用トナーからなる現像剤を用いて現像し、該静電荷像保持体上に形成されたトナー画像を転写材上に転写し、該転写材上の該トナー画像をヒートロールにより転写することによって転写材上に熱定着されたトナー画像を形成する画像形成方法において、請求項1記載の製造方法により製造された静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項13】 該ヒートロールにオフセット防止液を使用しないことを特徴とする請求項12記載の画像形成方法。

【請求項14】 該ヒートロールの離型層がデトラフルオロエチレンハーフオルオアルキルビニルエーテルを含むことを特徴とする請求項12記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真方式の複写機、プリンター、ファックス等に好適に用いられ、さらにはトナージェット方式のプリンター等にも用いられる静電荷像現像用トナーの製造方法および画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真式の複写機、プリンター、ファックスなどにおいては、印刷画像品質のさらなる向上、あるいはマシンのコストダウン、小型化、省電力化、省資源化などのために、トナーに対して次のようなニーズが高まっている。

- (1) 印刷画像の解像性や階調性の向上、トナー層の薄層化、廃トナー量の削減、ページ当たりトナー消費量の低減などのための、トナーの小粒化
- (2) 消費電力低減のための定着温度の低温度化
- (3) マシンの簡素化などのためのオイルレス定着化
- (4) フルカラー画像における色相・透明性・光沢の向上
- (5) 人間の健康に悪影響を与える懸念のある定着時のVOC（揮発性有機化合物）低減等である。

【0003】 古くから行われている粉砕法による粉体トナーにおいても、基本的には小粒化は可能であるが、

50

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともポリエステル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶融することにより該トナー用原料の溶融体を製造し、次いで該溶融体を水性媒体中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、その後、該樹脂微粒子を凝集させ、更に融着させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 該ポリエステル樹脂が酸性基を含有するポリエステル樹脂であり、塩基性中和剤の存在化に該ポリエステル樹脂を水性媒体中に乳化することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 該酸性基がカルボキシル基であり、該カルボキシル基を含有するポリエステル樹脂の酸価が1～20KOHmg/gの範囲であることを特徴とする請求項2記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 該ポリエステル樹脂の定荷重押し出し形細管式レオメーターによるT1/2温度が120～180℃、ガラス転移温度(Tg)が40～75℃、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.2以上であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項5】 該ポリエステル樹脂がT1/2温度の最高値のポリエステル樹脂を含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項6】 該ポリエステル樹脂が、(A)定荷重押し出し形細管式レオメーターによるT1/2温度が80℃以上、120℃未満であり、ガラス転移温度が40～70℃の範囲である直鎖型、あるいは分岐型のポリエステル樹脂、(B)定荷重押し出し形細管式レオメーターによるT1/2温度が120℃以上、210℃以下であり、ガラス転移温度が50～75℃の範囲である架橋型、あるいは分岐型のポリエステル樹脂、を含有し、樹脂(A)と樹脂(B)の重量比率が(A)/(B)=2/1/2(A)、T1/2(B)-T1/2(A)<100℃、20℃<T1/2(B)-T1/2(A)<100℃の関係をあることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項7】 該樹脂微粒子の50%体積平均粒径が0.1μm～6μmであることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項8】 該樹脂微粒子を乳化させる際に、スリットを有するリング状固定子とスリットを有するリング状回転子とを、僅かな間隔を保持して、該固定子と回転子が相互にかみ合うように同軸上にもうけた高速回転型連続式乳化分散機を使用することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項9】 該溶融体が少なくともポリエステル樹脂と着色剤を含有するトナー用原料を加熱溶融して得られ

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-351140
(P2002-351140A)
(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーフ・ド・(参考)
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08
	9/08		3 6 5
	15/20		1 0 2
	9/08		2 H 0 0 5
	15/20		2 H 0 3 3
			3 8 1
			3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特開2001-160512(P2001-160512)	(71) 出願人	000002886
(22) 出願日	平成13年5月29日 (2001.5.29)	大日本インキ化学工業株式会社	
		東京都板橋区坂下3丁目35番38号	
		高柳 均	
		埼玉県さいたま市緑竹町1-362-6-406	
		100088764	
		弁理士 高橋 勝利	
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法および該トナーを用いた画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、乳化ロスが無く、高収率で、しかも粒度分布がシャープなポリエステル樹脂を基着樹脂としたケミカルトナーを製造する新規な製造方法を提供する。また、トナー中の残留揮発分を無くするための有機溶剤を用いない新規な製造方法を提供する

【解決手段】 少なくともポリエステル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶融することにより該トナー用原料の溶融体を製造し、次いで該溶融体を水性媒体中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、その後、該樹脂微粒子を凝集させ、更に融着させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法を課題の解決手段とした。

(3)

小粒径化に伴い、①トナー粒子表面に露出する着色剤やワックス等の難型剤の比率が増大するために帯電制御が難しくなる、②トナー粒子が不定形のために粉体流動性が悪化する、③製造に要するエネルギーコストが高騰する、などの問題が生じ、粉砕法によるトナーでは上記のようなニーズを十分に満足することは、実際上困難である。

【0004】このような背景から、従来から重合剤や乳分化散法によるトナー（以下、ケミカルトナーという）に関しては、各種の方法が知られているが、中でも、モノマー、重合開始剤、着色剤および電荷制御剤等を分散安定剤を含む水性媒体中に攪拌しながら加えて油滴を形成を得る乾燥重合法が広く知られている。あるいは、乳化成させ、その後、昇温して重合反応を行ってトナー粒子を得る乾燥重合法が広く知られている。あるいは、乳化重合、乾燥重合とに際して微粒子を懸濁させることによりトナー粒子を得る会合法も提案されている。しかしながらこのような重合法、あるいは重合法により製造された微粒子を用いる会合法では、トナー粒子の小粒径化には問題ないものの、結着樹脂の主成分がラジカル重合可能なビニル重合体に限られていることから、カラートナーなどには好適なポリエステル樹脂やエポキシ樹脂によるトナーを製造することではできない。また、重合法では、VOC（未反応モノマーなどからなる揮発性有機化合物）低減が難しいという問題もあり、その改善が望まれている。

【0005】一方、乳化分散法によるトナーの製法は、特開平5-66600号公報や特開平8-211655号公報などに開示されているように、結着樹脂と着色剤等の成分物を水性媒体と混合して乳化させてトナー粒子を得るという方法であって、重合法と同様に、トナーの小粒径化や成形化に容易に対応できることに加え、重合法に比べ、①結着樹脂の揮発の選択幅が広がる、②残留モノマー低減が容易である、③着色剤等の濃度を低減度から高濃度まで任意に変化させることができる、などの利点を有している。

【0006】ところで、定着温度が比較的低く、また定着時に紙面に溶融して画像表面が平滑になりやすいトナー用結着樹脂としては、スチレン-アクリル樹脂よりもポリエステル樹脂が好ましく、特にカラートナーについては、可溶性に優れたポリエステル樹脂の方が好ましい。しかし、前述したように重合法では、ポリエステル樹脂を結着樹脂の主成分とするトナー粒子を製造することはできない。そこで、近年では、乳化分散法によってポリエステル樹脂を結着樹脂とする小粒径トナーを製造することが注目されている。

【0007】しかしながら前記の乳化分散法によってトナーを製造する各公報公報においては、以下に記述するように技術的に改善すべき点がある。

4

①溶剤を使用するため、有機溶剤を除去、回収する工程が新たに必要になり、廃水処理対策に負荷がかかる。
②微粒子の発生が不可避であり、また乳化ロスも生じることからトナーの収率が低下し、生産性が劣る。

【0008】このような課題を解決する製造方法として、たとえば、特開平10-020552号公報、特開平11-007156号公報等においては、ポリエステル樹脂を結着樹脂として使用して乳化分散した後、得られた微粒子を凝集させ、さらに懸濁させることによりトナー粒子を製造する方法を提案している。そのような製法によれば、超微粒子の発生が無く、したがって乳化ロスを無く、しかも粒度分布がシャープな分級フリーのトナーの製造が可能になると考えられるが、前記の先行技術は、いずれも有機溶剤を必須の成分としているため、①有機溶剤の除去、回収、②廃水負荷、③トナー粒子内の残留溶剤の除去等、新たな対策あるいは設備投資が必要であり、結果としてトナーの製造コストが高いものとなっている。

【0009】ところで、トナー画像を定着する方式としては、ヒートロール定着方式が広く一般的に用いられているが、その際における良好な定着性及び面オフセット性もトナーに求められる重要な特性である。最近の複写機、あるいはプリンターにおいては、処理速度の高速化が行われて、定着温度はより低温に、定着時間もより短時間となってきた。さらに、マシン稼働の簡便化およびメンテナンスの容易さを実現するため、定着用のヒートロールにオフセット防止用のオイルを塗布しないオイルレス定着方式が開発され、これに適したトナーの要求が強まっている。これまで述べてきた先行技術においては、定着温度の低温化や面オフセット温度領域の広域化等に対する技術が十分に開示されていない。したがって、現在のところ、乳化ロスが無く、しかも粒度分布がシャープであり、なおかつオイルレス定着方式に適したトナーを提供しうるケミカルトナーを製造するための技術は得られていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、乳化ロスが無く、高収率で、しかも粒度分布がシャープなポリエステル樹脂を結着樹脂としたケミカルトナーを製造する新製法を提案することにある。また、本発明の他の目的は、トナー中の残留揮発分を無くするための有機溶剤を用いない新規な製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、ヒートロール定着方式に用いるトナーとして、オフセット防止液を使用しない、あるいは良好な定着/オフセット温度幅を有する、いわゆるオイルレス定着方式に適した新規なケミカルトナーの製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は上記課題を解決する製造方法により得られた電荷制御剤用トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

5

る。
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機溶剤を全く使用しないで、少なくともポリエステル樹脂を含む有するトナー用原料からなる樹脂溶解体を水性媒体中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、得られた樹脂微粒子を凝集させ、更に懸濁させることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明は、少なくともポリエステル樹脂を有するトナー用原料を加熱溶解することにより該トナー用原料の溶解体を製造し、次いで該溶解体を水性媒体中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、その後、該樹脂微粒子を凝集させ、更に懸濁させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造することを特徴とする電荷制御剤用トナーの製造方法を上記課題の解決手段とした。

【0013】また、本発明は、電荷制御剤保持体上に静電荷像を形成させ、該静電荷像を現像剤保持体上に担持された電荷制御剤保持体上に形成されたトナー画像を転写し、該電荷制御剤保持体上に形成されたトナー画像を転写材上に転写し、該転写材上の該トナー画像をヒートロールにより熱定着する上で転写材上に熱定着されたトナー画像を形成する画像形成方法において、上記製造方法により製造された電荷制御剤用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法を上記課題の解決手段とした。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の電荷制御剤用トナーは、少なくとも結着剤と着色剤とを含有してなるものであり、結着樹脂がポリエステル樹脂からなるものである。結着樹脂として用いられるポリエステル樹脂は、多価基と多価アルコールとが脱水縮合されることによって合成される。

【0015】多価基としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸のごとき芳香族カルボン酸類；無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アルケニル無水コハク酸、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸類；ジクロロヘキサレンジカルボン酸などの防炎カルボン酸類；シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸類などが挙げられる。これらの多価基酸は、単独で用いることもでき、2種類以上を併用して用いることもできる。これらの多価基酸の中でも、芳香族カルボン酸を使用するのが好ましい。

【0016】多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのごとき脂肪族ジオール類；シクロヘキサジオール、ジクロヘキサジメタリール、水添ビスフェノールAのごとき脂環式ジオール類；ビスフェノールAのエチレンオ

(4)

6

キサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレノキサイド付加物のごとき芳香族ジオール類などが挙げられ、これらの多価アルコールは、単独で用いることもでき、2種類以上を併用して用いることもできる。これらの多価アルコールの中でも、芳香族ジオール類、脂環式ジオール類が好ましく、芳香族ジオール類がより好ましい。

【0017】なお、多価カルボン酸と多価アルコールとの縮合によって得られたポリエステル樹脂に、さらにモノカルボン酸、及び/又はモノアルコールを加えて、重合末端のヒドロキシル基、及び/又はカルボキシル基をエステル化し、ポリエステル樹脂の酸価を調整することができる。このような目的で用いるモノカルボン酸としては、例えば、酢酸、無水酢酸、安息香酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸などが挙げられる。また、モノアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、トリフルオロイソプロパノール、リタロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、フェノールなどが挙げられる。

【0018】ポリエステル樹脂は、上記多価アルコールと多価カルボン酸とを常法に従って縮合反応させることにより、製造することができる。例えば、上記多価アルコールと多価カルボン酸とを、温度計、撹拌器、流式コンデンサを備えた反応容器に配合し、窒素等の不活性ガスの存在下で150〜250℃で加熱し、副生する低分子化合物を連続的に反応系外に除去し、所定の物性値に達した時点で反応を停止させ、冷却することにより、目的とする反応物を得ることができる。

【0019】このようなポリエステル樹脂の合成は、結着剤を添加して行うこともできる。使用するエステル化触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイドのごとき有機金属や、テトラブチルチタネートのごとき金属アルコールシンドなどが挙げられる。また、使用するカルボン酸成分が低級アルコールエステルである場合には、エステル交換触媒を使用することができ、エステル交換触媒としては、例えば、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸マグネシウムのごとき金属酢酸塩；酸化亜鉛、酸化アンチモンのごとき金属酸化物；テトラブチルチタネートのごとき金属アルコールシンド、などが挙げられる。触媒の添加量については、原材料の総量に対して0.01〜1重量%の範囲とするのが好ましい。

【0020】なお、このような縮重合反応において、特に分岐、または架橋ポリエステル樹脂を製造するためには、1分子中に3個以上のカルボキシル基を有する多価基酸またはその無水物、及び/又は、1分子中に3個以上の水酸基を有する多価アルコールを必須の合成原料として用いられたい。

【0021】このようにして得られるポリエステル樹脂は、定着重押出し形細管式レオメーター（以下、フロ

50

(6)

7

ーデスターという) による測定値が以下の範囲にあるものであることが好ましい。すなわち、フローデスターによる流出開始温度Tfbが80℃～120℃の範囲、T1/2温度が120℃～180℃の範囲、流出終了温度Tendが130℃～210℃の範囲である。このようなフローデスター値を有するポリエステル樹脂を用いることにより、本発明の静電荷電現象用トナーは良好なオイルレス定着性を有するようになる。また、ガラス転移温度(Tg)が40～75℃であることが好ましい。

[0022] フローデスターによる流出開始温度Tfb、T1/2温度、流出終了温度Tendは、本発明では島津製作所製フローデスター(CFT-500)を用いて求められている。このフローデスターは、図1(a)に示すようにノズル径Dが1.0mmφでノズル長さ(深さ)Lが1.0mmのノズル1を有するシリンドー2に、樹脂3(重量1.5g)を充填し、ノズル1と反対の側から単位面積(cm²)当たり10g/gの荷重をかけ、その状態で毎分6℃の昇温速度で加熱したときの、荷重40のストロークS(荷重40の沈み値)を測定することによって得られる。すなわち、昇温した温度とストロークSとの関係を図1(b)に示すようにして求め、ノズル1からの樹脂3の流出が始まったときの温度をTfbとし、また、ノズル1からの樹脂3の流出がほぼ終了してカーブがなだつたときの温度をTendとする。そして、TfbのときのストロークSfbとTendのときのストロークSendとの中間値となるS1/2のときの温度を、T1/2温度としている。

[0023] この装置を用いた昇温法による測定は、試験時の経過と共に一定の割合で昇温しながら試験することで、試験物が固体域から遷移域、ゴム状弾性域を経て流動域に至るまでの過程を連続的に測定することができ、この装置により、流動域における各温度のせん断速度、粘度が簡単に測定できる。

[0024] 流出開始温度Tfbは、ポリエステル樹脂のシヤープメルト性、低温定着性の指標となるもので、あまり高温であると低温定着性が悪化し、コールドオフセットが発生しやすくなる。また、あまり低温であると保存安定性が低下し、ホットオフセットが発生しやすくなる。したがって、本発明の静電荷電現象用トナーの流出開始温度Tfbは90℃～115℃であることがより好ましく、90～110℃であることが特に好ましい。

[0025] また、1/2法による樹脂の溶解温度T1/2及び流出終了温度Tendは、耐ホットオフセット性の指標となるもので、いずれもあまり高温すぎると、溶解粘度が高くなるため粒子形成時の粘度分布が劣化する。また、いずれもが低下すると、そのため、1/2法による溶解温度T1/2は120℃～180℃が好ましく、130～160℃であることがより好ましく、流

8

出終了温度Tendは130℃～210℃が好ましく、130℃～180℃がより好ましい。Tfb、T1/2、Tendを上記範囲内とすることで幅広い温度範囲で定着が可能となる。

[0026] また、前述したポリエステル樹脂として、架橋がポリエステル樹脂を含有し、該架橋樹脂のテトラヒドロフラン不溶分が0.1～20重量%の範囲、さらに好ましくは、0.2～10重量%の範囲、さらに好ましくは0.2～6重量%の範囲であり、このように結着樹脂をテトラヒドロフラン不溶分が0.1～20重量%のポリエステル樹脂とすることにより、良好な耐ホットオフセット性を確保することができ、好ましい。0.1重量%よりも少ないと、耐ホットオフセット改善効果が不足するため好ましくない。20重量%よりも多いと溶解粘度が高くなりすぎ、定着開始温度が高くなり、定着性のバランスがくずれするため、好ましくない。また、シヤープメルト性が損なわれるため、カラー画像における透明性、色再現性、光沢が劣るため好ましくない。

[0027] ここで、上記の、結着樹脂のテトラヒドロフラン不溶分については、樹脂1gを精秤し、テトラヒドロフラン40ml中に加えて完全に溶解し、糊山濾紙(No.3)を置いたローレット(直径40mm)の上にテラチオライト(昭和化学社製#700)2gを均一に敷いて濾過し、ケークをアルミシヤール上において、その後140℃で1時間乾燥し、乾燥重量を測定する。そして、最初の樹脂サンプル量で乾燥重量の残存樹脂量を割った値を百分率で算出し、この値を上記不溶分とする。

[0028] また、結着樹脂としては、低粘度の分岐型、あるいは直鎖型ポリエステル樹脂を含有しているのがより好ましい。すなわち、本発明のポリエステル樹脂においては、結着樹脂を1種類のポリエステル樹脂によって構成してもよいが、一般的に高分子量で高粘性となる架橋型のポリエステル樹脂(架橋ポリエステル樹脂)と、低分子量で低粘性となる分岐型、あるいは直鎖型ポリエステル樹脂とをブレンドして用いることが、樹脂の製造上も、また良好な定着開始温度及び耐ホットオフセット性を得るためにより実質的であり好ましい。ブレンドして用いる場合には、ブレンドした樹脂のフローデスター樹脂は、上記架橋範囲に入ればよい。本発明では、架橋ポリエステル樹脂はテトラヒドロフランに不溶な成分を有する樹脂を示し、分岐型、あるいは直鎖型ポリエステル樹脂は、前記のテトラヒドロフラン不溶分の測定方法において不溶分が抽出されない樹脂を示す。

[0029] 本発明では、結着樹脂として溶解粘度の異なる複数のポリエステル樹脂を用いることができるが、たとえば、低粘度の分岐型あるいは直鎖型ポリエステル樹脂と架橋型のポリエステル樹脂との混合物を用いる場合、以下に示すような条件の分岐型あるいは直鎖型ポリエステル樹脂(A)と架橋型あるいは分岐型のポリエステル

9

樹脂(B)との混合物とするのがより好ましい。この時、ブレンドした樹脂のフローデスター値は上記架橋範囲内に入ることが好ましい。

[0030] すなわち、ポリエステル樹脂(A)としてフローデスターによるT1/2温度が80℃以上、120℃未満であり、ガラス転移温度Tgが40℃～70℃の分岐型あるいは直鎖状ポリエステル樹脂、またポリエステル樹脂(B)として、フローデスターによるT1/2温度が120℃以上、210℃以下であり、ガラス転移温度Tgが50～75℃の架橋型あるいは分岐型のポリエステル樹脂、さらに、これらポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)との重量比率が、(A)/(B)=20/80～80/20であり、また、T1/2温度をそれぞれT1/2(A)、T1/2(B)としたとき、

20℃<T1/2(B)-T1/2(A)<100℃
の関係にあるものが好ましく用いられる。

[0031] フローデスターによる各温度特性を考えると、樹脂(A)の1/2法による溶解温度T1/2(A)はシヤープメルト性、低温定着性を付与するための指標となるもので、T1/2(A)が80～115℃の範囲であることがより好ましく、90～110℃の範囲であることが特に好ましい。

[0032] これらの性能により規定される樹脂(A)は軟化温度が低く、ヒートローロールによる定着プロセスにおいて、ヒートローロールの低温化、或いはプロセス速度の高速化により、与えられる熱エネルギーが減少した場合でも、十分に溶解し、耐コールドオフセット及び低定着性に優れた性能を発揮する。

[0033] 樹脂(B)の1/2法による溶解温度T1/2(B)及び流出終了温度Tend(B)がともに低すぎ場合には、ホットオフセットが発生しやすくなり、また、高すぎる場合には粒子形成時の粘度分布が悪化した、生産性が低下するため、T1/2(B)は125℃～210℃であることがより好ましく、130℃～200℃であることが特に好ましい。

[0034] これらの性能により規定される樹脂(B)は、ゴム弾性傾向が高く、かつ高い溶解粘度を持った、定着プロセスにおける加熱溶解時でも溶解したトナーの内部凝集力が維持され、ホットオフセットが発生しにくく、かつ定着後もその強固さを保った耐摩滅性を発揮する。

[0035] 樹脂(A)と樹脂(B)をバランス良く配合することで、広い温度領域における耐オフセット性能と低温定着性能に十分に満足するトナーが提供できる。

[0036] 樹脂(A)と樹脂(B)の重量比率(A)/(B)が小さすぎる場合には定着性に影響を及ぼし、また、大きすぎる場合には耐オフセット性に影響を及ぼすため、20/80～80/20であることが好ましく、30/70～70/30であることが更に好ましい。

(6)

10

[0037] また、樹脂(A)と樹脂(B)との1/2法による溶解温度をそれぞれT1/2(A)、T1/2(B)としたとき、低温定着性と耐オフセット性の両立の観点から、また、樹脂間の粘度の差がくる問題を生じることなく均一に混合しやすくなるためには、T1/2(B)-T1/2(A)の範囲が20℃を越え、90℃以下であることがより好ましく、20℃～80℃以下であることが特に好ましい。

[0038] 本発明におけるガラス転移温度(Tg)は、本発明においては島津製作所製示差走査熱量計(DSC-50)を用いて、セカンドラン法で毎分10℃の昇温速度で測定し、得られる値である。

[0039] ポリエステル樹脂(A)のTgが40℃未満、あるいはポリエステル樹脂(B)のTgが50℃未満である、得られるトナーの粒子が凝集して塊になる現象)を起しやすくなり好ましくない。一方、ポリエステル樹脂(A)のTgが70℃を越えると、トナーのステル樹脂(B)のTgが75℃を越えると、ポリエステル樹脂(B)のTgが75℃を越えると、トナーの定着温度が高くなり好ましくない。このように、結着樹脂となるポリエステル樹脂として、上記の関係にあるポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)を用いることにより、得られるトナーはより良好な定着性を有するようになり、好ましい。

[0040] さらに、ポリエステル樹脂からなる結着樹脂としては、テトラヒドロフラン(THF)可溶分のゲルパーミューションクロマトグラフィー(GPC)法による分子量測定で、①重量平均分子量が3万以上、好ましくは37,000以上、②重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が1.2以上、好ましくは1.5以上、③分子量60万以上の成分の面積比率が全体の0.3%以上、好ましくは0.5%以上、④分子量1万以下の成分の面積比率が20～80%、好ましくは30～70%の条件を満たすことが良好な定着性を有する、好ましい。複数の樹脂をブレンドする場合には、最終的な樹脂混合物のGPC測定結果が上記数値範囲内に入ればよい。

[0041] 本発明の製造方法に用いられるポリエステル樹脂において、分子量60万以上の高分子量成分は耐ホットオフセット性を確保する機能を有している。一方、分子量が1万以下の低分子量成分は樹脂の溶解粘度を下げるために効果的であり、分子量1万以下の樹脂成分を含有することが好ましい。オイルレス定着方式における低温定着、耐ホットオフセット性、透明性等の良好な熱特性を得るには、結着樹脂がこのようにブロードな分子量分布を有することが好ましい。また、無溶剤で分散法による微粒子の造粒においては、低分子量成分を含有することは樹脂の溶解粘度が低下することからも好ましい。

(7)

11

【0042】ここで、結着樹脂のTHF可溶分の分子量は、THF可溶物を0.2 μ mのフィルターターで通過した後、東ソニー製GPC・HLC-8120、東ソニー製カラム「TSK Gel SuperHM-MJ (15cm)」を3本使用し、THF溶媒（流速0.6ml/min）、温度40℃）で測定し、単分散ポリスチレン標準物質で作成した分子サイズ校正曲線を使用することにより分子量を算出したものである。

【0043】また、ポリエステル樹脂の酸価（樹脂1gを中和するのに必要なKOHのmg数）は、①上記のような分子重量分布を得やすいこと、②無溶剤により乳化分散による微粒子の連続性を確保しやすいこと、③得られるトナーの環境安定性（温度・湿度が変化したときの帯電性の安定性）を良好なものに保ちやすいこと、などから、1～20mg KOH/gの範囲が好ましい。なお、ポリエステル樹脂の酸価は、前述したように多価カルボン酸と多価アルコールとの縮重合によって得られたポリエステル樹脂に、さらにモノカルボン酸、及び/又はモノアルコールを加える以外に、原料の多価酸と多価アルコールの配合比と反応率により、ポリエステル末端のカルボキシ基を制御することによって調整することができ、あるいは、多価基酸成分として無水トリメリット酸を使用することにより、ポリエステルの主鎖中にカルボキシ基を有するものを形成することができる。

【0044】本発明の製造方法では、離型剤を含有するのが好ましく、その場合に離型剤としては、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、フィニッシュコートワックス等の炭化水素系ワックス類、合成エステルワックス類、カルナバワックス、ライシワックス等の天然エステル系ワックス類の群の中から選ばれたワックスが用いられる。中でも、カルナバワックス、ライシワックス等の天然系エステルワックス、多価アルコールと多価モノカルボン酸から得る、1重量%未満であると離型性が十分となりやすく、40重量%を越えるワックスがトナー粒子表面に露出しやすいなり、帯電性及び保存安定性が低下しやすい。

【0045】本発明の製造方法では、電荷制御剤を含有するのが好ましい。正帯電性電荷制御剤としては、特に限定はなく、トナー用として公知慣用のニグロシン染料、フェニルアンモニウム化合物、オニウム化合物、トリメチルアンモニウム化合物等が使用できる。また、アミノ基、イミノ基、N-ヘテロ環などの塩基性基含有化合物、例えば3級アミノ基含有スチレンアクリル樹脂など、も正帯電性電荷制御剤としての効果があり、本発明の正帯電性電荷制御剤として、単独で、あるいは前記正帯電性電荷制御剤と併用して用いることができる。また、用途によっては、これら正帯電性電荷制御剤に、アノイオン性金属やナリチル酸誘導体金属錯塩などの負電荷制御剤を少量併用することも可能である。また、負帯電性電荷

12

制剤利としては、トリメチルエタン系染料、サリチル酸の金属錯塩、ベンジル酸の金属錯塩、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系染料、金属錯塩アゾ系染料、アゾクロムコンプレックス等の重金属含有酸性染料、カッパシアレン型のフェノール系縮合物、黄状ポリサリクライド、カルボキシル基および/またはスルホニル基を含有する樹脂、等が挙げられる。

【0046】電荷制御剤の含有量は、0.01～10重量%であることが好ましい。特に0.1～6重量%であることが好ましい。

【0047】本発明の製造方法に使用される着色剤については、特に制限はなく、公知慣用のものが用いられるが、特に顔料が好適に用いられる。黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック、シアニンブラック、アニリンプラック、フェライト、マグネタイト等が挙げられる。また、下記の有色顔料を黒色となるように配合したものを使用することもできる。

【0048】黄色顔料としては、例えば、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、チタン黄、ナフトールイエロー-S、ハンザイエロー10G、ハンザイエロー5G、ハンザイエローG、ハンザイエローGR、ハンザイエロー-A、ハンザイエロー-RN、ハンザイエロー-R、ビグメントイエローL、ベンジンイエロー、ベンジンイエローECG、ベンジンイエローGR、バーネントイエローNCG、バルカンファーストイエロー5G、バルカンファーストイエロー-R、キノリンイエローECGL、バーネントイエローH10G、アントイエローFGL、バーネントイエローH10G、バーネントイエローHR、アンサラゼリミンジエロー一、その他イソインドリノイエロー、クロムフタリエロー、ノボパルイエローH2G、縮合アゾイエロー一、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー等が挙げられる。

【0049】赤色顔料としては、例えば、赤色黄鉛、ミリブデンオレンジ、バーネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダセントブリリアントオレンジRK、インダセントブリリアントオレンジGK、ベンジンオレンジG、バーネントレッド4R、バーネントレッドBL、バーネントレッド5RK、リゾールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチアントカーミン6B、ブリリアントカーミン3B、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、バーネントカーミンFB、ペリノオレンジ、イソインドリノオレンジ、アンスアンスロンオレンジ、ピラズロンオレンジ、キナクリドンレッド、キナクリドンセリタ、キナクリドンスカーレット、ペリレンレッド等が挙げられる。

【0050】青色顔料としては、例えば、コバルトブルー一、セリリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコ

(8)

13

ックブルーレーキ、フタトブルー6G、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、銅フタロシアニンブルー、フアーストスカイブルー、インダセントブルー-RS、インダセントブルー-BG、インジコ等が挙げられる。

【0051】これら着色剤の使用量は、結着樹脂100重量部当たり1～50重量部の範囲が好ましく、2～15重量部の範囲が特に好ましい。

【0052】次に本発明の製造方法について述べる。本

発明の製造方法は以下の工程からなる。

第一工程：少なくともポリエステル樹脂を含有するトナー用原料を溶解し、該混練物を加熱溶解した溶融体と樹脂の軟化点以上に加熱した水性媒体とを、必要に応じて加圧条件下で、混合する工程。

第二工程：樹脂の軟化点以上の温度を維持しながら、該溶融体と前述水性媒体との混合物を水性媒体中に機械的手段により分散し、該溶融体の微粒子を生成させる工程。

第三工程：水気圧下で、該溶融体の微粒子同士を融着を防止しつつ、樹脂の軟化点以下、及び水の沸点以下に冷却することにより樹脂微粒子を製造する工程。

第四工程：樹脂微粒子を凝集させ、更に凝着させることにより微細樹脂微粒子の会合体を製造する工程。

第五工程：水性媒体から樹脂微粒子の会合体を分離・洗浄し、乾燥させ、トナーを製造する工程（本発明におけるトナーとは第四工程で製造される樹脂微粒子の会合体を乾燥したものを指す）、からなる。

【0053】第一工程におけるトナー用原料の溶融体は、ポリエステル樹脂を含有するトナー用原料を該樹脂の軟化点以上に加熱することにより得ることができる。この場合、トナー用原料として各種着色剤、離型剤または電荷制御剤、あるいはその他の添加物から選択される1種以上をポリエステル樹脂と共に用いることができ、その際には粉末状の原料を単に混合したものを加熱溶解して溶融体を製造しても良いが、加圧ミキサー、加熱二本ローラー、2回転出し混練機などを用いて、使用するポリエステル樹脂の軟化点以上、かつ融分解温度以下で加熱溶解して溶解したものを使用することが好ましい。また、着色剤等のポリエステル樹脂以外の原料はあらかじめメタタターベッチとしてポリエステル樹脂と共に溶融混練してもよい。

【0054】本発明で使用するポリエステル樹脂は、酸性基含有ポリエステル樹脂であることが好ましく、該酸性基を中和することにより自己水分散性となるポリエステル樹脂（以下自己水分散性樹脂と表現する）であることが好ましい。自己水分散性を有する樹脂は、酸性基がアニオン型となることにより親水性を増し、水性媒体中に分散安定剤や界面活性剤の使用を省くことができ、分散することができ、酸性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸性基が挙げられる

14

が、中でもカルボキシル基がトナーの帯電特性の面から好ましい。また、中和用の塩基性物質としては、特に制限はなく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアのとき無機塩基や、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミンのとき有機塩基が用いられる。中でも、アンモニア、水酸化ナトリウムのとき無機塩基が好ましい。上記着色樹脂溶融体を水性媒体中に安定に分散するためには、懸濁安定剤や、界面活性剤を添加することでも微粒子を得ることができる。しかしながら、トナーとして用いる場合には、分散安定剤や乳化剤の影響により帯電特性が劣化する傾向があるため、自己水分散性樹脂を用いることが好ましい。

【0055】また、使用する水性媒体は水であることが好ましく、さらに好ましくは、脱イオン水である。

【0056】分散安定剤や界面活性剤、あるいは塩基性物質は前記溶融体に添加し水中に分散してもよいが、樹脂の安定性を考慮すると水性媒体中に添加する。

【0057】第二工程は、第一工程で得られた溶融体と高温水性媒体との混合物を、樹脂の軟化点以上の温度で維持しながら、水性媒体中に機械的手段により分散し、前記溶融体の微粒子を生成させる工程である。樹脂の軟化点以上の温度に維持しながら、前記溶融体を水性媒体中に機械的手段により分散させ、前記溶融体の微粒子を形成させるための装置としては、たとえば、スリットを有するリング状固定子とスリットを有するリング状回転子とを、僅かな間隔を保持して、該固定子と回転子とを互にかみ合うように同軸上にもうけた高速回転型連続式乳分化散機を使用するのが好ましい。そのような装置としては、例えば、キャピトルン（株式会社ユーロテック）がある。この装置の詳細、および該装置による樹脂微粒子の製造メカニズムについては、特開平09-311502号公報に記載されており、該装置を用いることで、無溶剤で前記溶融体の微粒子を得ることができる。

【0058】第三工程においては、上記のような高速回転型連続式乳分化散機の出口から得られた前記溶融体の微粒子の水分散液を、生成した前記溶融体の微粒子同士が衝突して凝集物が発生しない間に、出来るだけ速やかに水の沸点以下及び樹脂のガラス転移温度以下の温度まで急速に冷却する。

【0059】急速に冷却する装置としては、市販されている熱交換器を用いることができ、冷却水と熱交換させながら冷却する。冷却速度は特に限定しないが、凝集物が発生しないようにするために、10℃/秒以上であることが好ましい。

【0060】ポリエステル樹脂のガラス転移温度付近まで急速に冷却した後は、圧力制御弁により圧力を大気圧まで戻すことにより、前記溶融体の微粒子が固形化し、樹脂微粒子のスラリーが得られる。

【0061】樹脂微粒子の50%体積平均粒径は、0.1～6 μ m、より好ましくは1 μ mを越えて4 μ mの範

(9)

15
図である。1 μmを超えて3 μmの範囲であることが特に好ましい。0.1 μmよりも小さい着色剤や、離型剤を用いた場合、樹脂により十分分散化されないうえ、帯電特性、現像特性に悪影響を及ぼし好ましくない。また、粒径が大きくなるため6 μm以下とする必要がある。また、6 μmよりも大きいと粗大粒子が発生しやすい。また、粒径が大きくなると、最終的に得られる樹脂微粒子の割合が小さくなるため6 μm以下とする必要がある。また、6 μmよりも大きいと粗大粒子が発生しやすい。

【0062】なお、本発明における上記の会合前の樹脂微粒子の粒径は、米国コルカー社製マルチサイザータI型15 μmアパーチャチューブを用いて測定した値である。

【0063】第四工程では、第三工程までで得られた樹脂微粒子を凝集させ、更に凝着させることにより該樹脂微粒子の会合体を生成させ、所望の粒径のトナー粒子を形成させる。凝集・融着操作は、温度、塩濃度、PH、攪拌条件等を適宜制御することで、凝集・融着体を得ることができる。

【0064】本発明の第四工程においては、例えば、ポリエステル樹脂のみからなる樹脂粒子を上記工程により製造した場合、着色剤分散液、電荷制御剤分散液、離型剤分散液等を別途製造して、それらの分散液の1種以上を前記ポリエステル樹脂のみからなる樹脂微粒子が懸濁しているスラリーに添加して、その後凝集・融着操作を行うことができる。

【0065】あるいは、ポリエステル樹脂と着色剤の組み合わせ等、ポリエステル樹脂と他の1種以上のトナー用原料からなる樹脂粒子を上記工程により製造した場合においても、上記の各種分散液を添加して第四工程を行うことができる。そうすることにより第四工程で製造される会合体粒子の表面に電荷制御剤等の各種添加剤を露出させながらトナーを製造することも可能となり、種々の用途に応じてトナーの表面物性をコントロールすることができ、

【0066】ここで用いる各種分散液は、下記のようにして得ることができる。たとえば、それぞれの物質をポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等で代表されるノニオン系の界面活性剤、アルキルベンゼン系アルコールで代表されるアニオン系の界面活性剤、あるいは4級アンモニウム塩で代表されるカチオン系の界面活性剤等と水中に添加して、メディスによる機械的粉砕法により調製できる。あるいは、界面活性剤の代わりに自己水分散性のポリエステル樹脂を用いて、塩基性中和剤の存在下に同様の分散手段で分散液を調製できる。また、ここで使用する着色剤、離型剤、電荷制御剤は、あらかじめポリエステル樹脂と溶融練したのものを利用してもよい。この場合、樹脂が吸着することで、各種材料が粒子表面に露出する程度が緩やかされ、帯電特性、現像特性において好ましい特性を与える。

【0067】以上に記載したように本発明においては第

16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
34

(13)

23

位面積 (cm²) 当たりの荷重 10 kg、毎分 6℃の昇温速度で測定した値である。また、ガラス転移温度である「T_g」(℃)は、島津製作所製示差走査熱量計 (DSC-50)を用い、セカンダリ法により毎分 10℃の昇温速度で測定した値である。

【0096】(溶融樹脂物の調製)樹脂、着色剤、難型剤をブレミキシングした後、二軸混練押出し機で混練

表 2

混練体 No.	樹脂		着色剤		難型剤	
	比率	配合量	種類	配合量	種類	配合量
MB1	R1/R4	R1/R4	カーボン	6 部	カルナバ	5 部
	40/60	35.6/53.4 部				
MB2	R2/R4	R2/R4	カーボン	6 部	カルナバ	5 部
	40/60	35.6/53.4 部				
MB3	R1/R3	R3	シアソ	6 部	カルナバ	5 部
	3/97	89 部				
MB4	R1/R4	R1/R4	マスター	6 部	カルナバ	5 部
	40/60	33.8/55.2 部				
MB5	R1/R4	R1/R4	イエロー	6 部	カルナバ	5 部
	40/60	33.8/55.2 部	マスター			
MB6	R1/R4	R1/R4	マゼンタ	10 部	カルナバ	5 部
	40/60	31/54 部	マスター			

【0098】表 2 に示した難型剤および着色剤は以下の通りである。

カルナバ:「カルナバワックス 1 号」(加藤洋行輸入品)
カーボン:「ELFTEX-8」(キャボット社製)
シアソマスターに使用した顔料:ファーストダングルブルー TGR (大日本インキ化学工業社製)
イエローマスターに使用した顔料:シムラフアーストイエロー 8GR (大日本インキ化学工業社製)
マゼンタマスターに使用した顔料:ファーストダングスパーマゼンタ R (大日本インキ化学工業社製)

【0099】

【表 3】

表 3

ブレンド樹脂の特性		R1/R4	R2/R4	R1/R3
		40/60	40/60	3/97
樹 脂 特 性	ゲル 分 (重量%)	3.5	1.5	3.0
	FT 値	Tfb	115	110
		T1/2	143	138
		Tend	156	142
	M _n	53600	47600	70300
	GPC	Mw/Mn	20.66	21.4
DSC	>60 万	2.0	1.5	2.0
	<1 万	62	66	43
	T _g	58	58	63
熱値 (KJ/mg/g)		8.9	8.0	8.5

>60 万; 分子量 60 万以上の成分の面積比率
<1 万; 分子量 1 万以下の成分の面積比率
【10100】表 2 において使用するブレンド樹脂の特性

(14)

24

*1 溶融樹脂物を調製した。カラー顔料については、予め二本ロールで樹脂 (R1) / 顔料=1/1 の重量比率でマスターバッチ化したものを粗砕して用いた。作製した溶融樹脂物の配合を表 2 に示す。

【0097】

【表 2】

*

25

0% の食塩水 60 部を加えて 65℃ に昇温して 30 分間攪拌し、凝集させた。その後 85℃ で 6 h 攪拌して融着を行った。得られたスラリーは、遠心分離機で固液分離、洗浄を行い、その後、真空乾燥機で乾燥を行い、トナー粒子を得た。同様の操作で MB2~MB6 を用いてトナー粒子を作製した。いずれのトナー粒子も体積平均粒子径

表 4

	溶融樹脂物	溶解前の粒径 (μm)		トナー粒子特性 (融着後)	
		Dv50	GSD	Dv50	GSD
実施例 1	MB1	2.8	6.8	1.16	1.23
実施例 2	MB1	2.8	7.1	1.18	1.24
実施例 3	MB2	2.5	6.7	1.22	0.95
実施例 4	MB3	4.3	7.4	1.21	1.26
実施例 5	MB4	2.4	6.9	1.17	1.23
実施例 6	MB5	2.6	6.7	1.16	1.23
実施例 7	MB6	2.8	6.9	1.19	0.94

* 融着前の粒径は、米国コーンタル社製マルチサイザー TAI11 型の 15 μm アパーチャチューブを用いて測定した値である。

* 融着後の粒径は、米国コーンタル社製マルチサイザー TAI11 型の 100 μm アパーチャチューブを用いて測定した値である。

【1016】得られた各トナー粒子を樹脂包埋し、ミクロームで切断し、さらにルネニウム酸四塩化物で染色した断面を TEM (透過型電子顕微鏡) で観察したところ、顔料とワックスが結着樹脂に包まれ、かつ、粒子内にほぼ均一に分散している状態が観察された。その後、ヘンシェルミキサーを用いて、得られたトナー粒子 100 部に疎水性シリカ 0.5 部と酸化チタン 0.5 部とを外添し、粉体トナー (静電荷像現像用トナー) を得た。

【1017】<トナーの評価> 定着温度幅については、以下に示す定着性試験によって定着温度を求め、その上限値と下限値との範囲によって示した。

【1018】(定着性試験) 実施例および比較例の各粉体トナーを用い、印刷紙を 90 mm/秒のスピードで、リコーイマジオ DA-250 のヒートロール (上部ヒートロール表面をテトラフルオロエチレンパーフルオアールキルビニルエーテル共重合体で被覆したものを用いた) に通して定着を行い、定着後の画像にセロテープ

(建築用紙) を貼り、剥離後の ID (画像濃度) が元の ID の 90% 以上であって、かつオフセットの発生が見られないときのヒートロールの表面温度を「定着温度」とした。表 5 に示した結果より、本発明の実施例のものは、オイル塗布を行わないオイルレス定着条件下で、定着開始温度、前ホットオフセット温度ともに良好であることが確認された。

【1019】(画出し試験) また、各実施例の粉体トナーについて、市販の非磁性二成分現像方式による複写増

50

(14)

26

* が 3 μm 以下の粒子が 3% (図 4) 以下で、分級を行う必要はなかった。得られたトナー粒子の特性を表 4 に示す。

【10105】

【表 4】

*

20 良好な画像が得られた。

【10110】OHP 透過性については、以下に示す OHP 鮮明度の評価方法によって評価した。

(OHP 鮮明度 (カラー透明性) の評価方法) OHP シートにカラートナーによる未定着画像を形成し、別に用意した定着試験器により未定着画像の定着を行った。ヒートロール温度 160℃、90 mm/秒のスピードで、リコーイマジオ DA-250 のヒートロール (オイルレス型) テトラフルオロエチレンパーフルオアールキルビニルエーテル共重合体で被覆) に通して定着を行った。上記手順で作成した OHP シート上に、クロで印刷された OHP シートを置き、オーバヘッドプロジェクターにスクリーンに投影し、文字の鮮明度を肉眼で評価した。評価結果は、鮮明に文字が見えるものを「O」、文字がぼやけるものを「Δ」、文字が判別できないものを「×」として表した。炭素樹脂を用いたものはやや鮮明度が劣るが、その他のサンプルは良好な OHP 透過性を示した。

【10111】(耐熱保存性評価) また、実施例のトナーについて、50℃×3 日間の耐熱プロセッシング試験を行ったところ、全てのトナーにおいて凝集は見られなかった。

【10112】(帯電量測定) 帯電量の測定は外添を行なったトナーとシリコン樹脂コートしたフェライトキャリア (粒径 90 μm) を 3/97 の割合で現像剤を作業し、ボールミルにより 30 分間攪拌した後、ブローオフ方式により測定を行った。いずれのサンプルもほぼ同程度の帯電量を示しており、色による差は小さいことがわかる。

【10113】

【表 5】

(15)

27

表 5

	定着温度 (°C)	定着幅 (°C)	カラー 透明性	VOC (ppm)	10/N (μC/g)	帯電量
実施例 1	135-195	60	-	18	-18.9	
実施例 2	134-195	61	-	16	-18.4	
実施例 3	132-194	62	○	20	-19.1	
実施例 4	146-200	54	△	22	-21.4	
実施例 5	128-196	68	○	18	-21.2	
実施例 6	132-195	63	○	19	-20.6	
実施例 7	134-197	63	○	16	-19.8	

【0114】(比較例1)樹脂としてR1を89部、着色剤としてカーボン6部、離型剤としてカルナバワックス5部をブレミキシングした後、二軸撹拌伸出し機で混練し溶融凝縮物を調製した。得られた溶融凝縮物を190℃まで加熱してキャビトロンCD1010(株式会社ユーロテック)に毎分100gの速度で送り込んだ。水性液体として0.5重量%の希アンモニア水を、乾交巻機で160℃に加熱しながら毎分1Lの速度でキャビトロンに送り込んだ。回転子の速度は800rpm、圧力は7kg/cm²で運転し、得られたスラリーは60℃まで冷却して取り出した。さらに、脱イオン水で希釈して固形分含有量を20%に調整した。その後、遠心分離機で固液分離を行い、水洗洗浄後、真空乾燥機で乾燥を行いトナー粒子を得た。得られたトナー粒子の特性は、Dv50が6.7μm、Dv50/Dv50が1.38、GSDが1.40、平均円形度が0.980で、体積平均粒子径が3μm以下の粒子が11%(固数)であった。このトナー100部を分級せずにベンジエルクミキサーを用いて疎水性シリカ0.5部と酸化

チタン0.5部とを外添し、粉体トナー(静電荷現像用トナー)を得た。このトナーを用いて実施例のトナーと同様に画出し試験を行ったところ、カブリ、解像性、階調性のいずれにおいても劣る印刷物となった。

【0115】

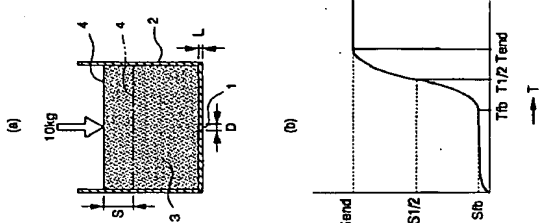
【発明の効果】以上説明したように本発明の静電荷現像用トナーの製造方法によれば、ポリエスチル樹脂を結着樹脂とする球形トナーにおいて、無溶剤で微粉の少ない粒度分布の良好なトナーを効率よく製造でき、また、トナー中に残留溶剤を含まず、廃液中のCODも低くなる。また、得られたトナーはオイルレス定着剤トナーにより良好な定着性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】フロースタター値の求め方を説明するための図であり、(a)は測定装置の概要を示す側断面図、(b)は測定値から各フロースタター値を求める方法を説明するためのグラフである。

(16)

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 雨谷 信二

埼玉県さいたま市南浦和1-4-1-604

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB03 CA08 CA14

EA03 EA05 EA06 EA10

2H033 AA09 BA25 BA58 BB01 BB04